

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—197050

⑫ Int. Cl.³
B 32 B 27/36
27/34
B 65 D 81/24
// B 65 D 1/00

識別記号

庁内整理番号
6921—4F
6921—4F
2119—3E
6862—3E

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 多層容器

⑯ 発明者 石関 猛

大津市堅田町2丁目1-3-77

⑰ 特 願 昭57-80791

⑱ 出 願 人 東洋紡績株式会社

⑲ 出 願 昭57(1982)5月12日

大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

⑳ 発明者 浜与志久

大津市花園町15番地の7

明 記 書

1 発明の名称

多層容器

2 特許請求の範囲

1 最内層がエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂、その外層が熱可塑性ポリエステル樹脂5〜95重量%とメタキシレン系含有ポリアミド樹脂95〜5重量%との層状樹脂、および所望によりその外側層が耐水性樹脂から構成されてなる多層容器であり、かつ容器の内側部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とする多層容器。

3 発明の詳細な説明

本発明はガスバリアー性、力学的特性等に優れた多層容器に関するものであり、更に詳しくは樹脂樹脂の積層構造物を延伸してなる多層容器に関する。

従来からポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂は、その材料の優

れた力学的性質、ガスバリアー性、耐薬品性、耐熱性、耐水性などに重宝されて各種の容器、フィルム、シートなどに加工され、包装材料として広範に利用されている。特に近年、ブロー成形技術ことに二軸延伸吹込成形技術の向上によりびんや缶といった中空容器としての利用も目覚ましいものがある。

然しながらポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエステル樹脂からなる二軸延伸した容器として、万全の性能を具備しているわけではなく、特に充填する内容物からガス透過性を要求する食品の容器としてはその観点に対するガスバリアー性の不足から不適当であつた。これまでに高ガスバリアー性の機能を有する熱可塑性樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体、メタクリレート-アクリロニトリル共重合体等が知られているが、それぞれの単体からなる容器としては機械に対する耐力や衝撃抵抗に乏しかつたり、あるいは耐水性といった観点から実用に耐えるものはなかつた。

本発明者等は熱可塑性ポリエステル樹脂がもつ優れた力学的性質、耐薬品性、衛生性を何ら損うことなく、簡単に對する遮断性を向上するためにはメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂との多層にすればよいことを知見した。しかし、熱可塑性ポリエステル樹脂とメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂とは展着性が劣ることから積層で使用する時層間剝離を生じて強度が低下したり、外観を損う等の問題を有している。

本発明者等は上記欠点を解決するべく鋭意研究の結果、ガスバリアー樹脂としてのメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂層を該樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂の重合樹脂層とすることにより上記欠点が解決されることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は最内層がエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂、その外層が熱可塑性ポリエステル樹脂5～95重量%とメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂95～5重量%との重合樹脂、および所望によりその外側層が耐水性樹脂から構成されてなる多層容器であり、かつ容

- 3 -

器の肉厚部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とする多層容器である。

本発明による多層容器は機械的性質、衛生性が優れていることはもちろんのこと、ガスバリアー性が優れるほか、各層間の展着性が優れる等の特長を有している。またガスバリアー性が水分等の影響により低下し難く耐久性に富むことも大きな特長である。

本発明でいうエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%、好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエステルを意味し、残部の他の酸成分としてイソフタル酸、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、フエビン酸、セバシン酸、デカン1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また性のグリコール成分としてプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレン

- 4 -

グリコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンまたはオキソ酸としてp-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸等を含有するポリエステル樹脂を意味する。また2種以上のポリエステル樹脂のブレンドによりエチレンテレフタレートと上記樹脂となるブレンドでもよい、該ポリエステル樹脂の固有粘度は0.55以上の値を有することが必要であり、更に好ましくは0.65～1.4である。固有粘度が0.5未満では、容器の成形成り体であるバリソンを非晶質状態で得ることが困難であるばかりでなく容器の機械的強度も低下する。また固有粘度の異なる2種以上のエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂の重合物であつてもよい。

なお、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂には必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、熱酸化防止剤、抗菌剤、防錆剤など各種添加剤を適量配合することが出来る。

- 5 -

また、本発明に使用されるメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂は、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量30%以下のパラキシリレンジアミンを含む重合キシリレンジアミンと、分子量が6～10万のα,ω-脂肪族ジカルボン酸とから生成された重合樹脂を分子鎖中に少くとも70モル%含有した重合体である。

これらの重合体の例としてはポリメタキシリレンジアミド、ポリメタキシリレンセバミド、ポリメタキシリレンスベリド等のような単重合体、およびメタキシリレン/パラキシリレンジアミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンジアミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアセリド共重合体等のような共重合体、ならびにこれらの単重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ジベンジンのような脂環式ジアミン、p-ビス(4-アミノフェニル)エーテルのような芳香族ジアミン、4,4'-ジアミノフェニルのような芳香族ジカルボン酸、p-アゾプロパノールのような

- 6 -

アミノヘブタン酸のような α -アミノカルボン酸、 β -アミノノタル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等とを共重合した共重合体等が挙げられる。上記の共重合体において β -アキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して30%以下であり、またキシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位は分子鎖中において少なくとも70モル%以上である。またこれらのポリマーの一部をたとえばナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン6.10、ナイロン11、ナイロン12等の重合体で置換したり、該樹脂中に帯電防止剤、滑剤、耐ブロッキング剤、安定剤、染料、顔料等を本発明の主旨を損わない範囲で含有させてもよい。

β -アキシリレン基含有ポリアミド樹脂と混合される熱可塑性ポリエステル樹脂としては、最内層を構成するエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂と同様のポリエステル樹脂が好ましいが、更にポリアミド樹脂との配合割合によつてはエチレンテレフタレート単位を60モル%程度

- 7 -

樹脂中に失透することはないが、そのガラス転移温度が低いためエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂に達した延伸温度下では充分延伸されないという欠点を有している。更に非晶性樹脂であつて延伸を施しても配向結晶化を誘起しないため、残存延伸応力により容器が変形するという欠点も有している。これらの樹脂に対しSM樹脂自体は本来は結晶性樹脂であるが比較的T_gが低いため、溶解状態からの急冷処理により非晶化されると共に、そのT_gがポリエステル樹脂のT_gとほぼ等しいことから延伸による配向結晶化が充分に誘起され、所定長ガスバリアー性樹脂となつて優れたガスバリアー性、その他物性を有し、しかも非晶性値の高い容器となる。

本発明による多層容器はエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂(以下PET樹脂と略記)を最内層とし、その外側にSM樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂との混合樹脂層を設けてなる2層構造のものであつてもよいが、所望により更にその外層として第三樹脂層を設けてもよい。2層構造において

- 8 -

まで含有する熱可塑性ポリエステル樹脂を使用することができる。回収ポリエステルを利用することもできる。

β -アキシリレン基含有ポリアミド樹脂(以下SM樹脂と略記)自体本来は非晶状態では無いため、相対粘度が1.5以上、更に好ましくは2.0以上有することが必要である。

なお、熱可塑性ポリエステル樹脂と β -アキシリレン基含有ポリアミド樹脂との混合割合は重量比で好ましくは $95 \sim 85 : 15$ であり、特に好ましくは $10 : 90 \sim 50 : 50$ である。

従来、高ガスバリアー性樹脂として公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を用いる場合は、それ自体が結晶性樹脂であるためバリソン成形時に失透が生じ透明性が著しく低下する。勿論延伸により薄層化すれば透明性は向上するが、延伸されない部分たとえばびんの底部は失透した状態で残るので外観上好ましくない。

また、スチレン-アクリロニトリル共重合体を用いた場合は、それ自体が非晶性樹脂であるため

- 8 -

は混合樹脂層中に無水酢酸、撥水剤や耐水性樹脂をブレンドして更に耐水性を改良することもできる。しかし、通常は3層構造とすることにより耐水性を改良するのがよく、耐水性樹脂としてはシリコン樹脂、弗素樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂等が例示されるが混合樹脂層の表面を更に撥水加工等により耐水性化してもよい。しかし、特に外層も最内層と同じPET樹脂で構成したものが好ましい。

本発明の多層容器においては、熱可塑性ポリエステル樹脂とSM樹脂との混合樹脂層の厚みは主として容器において $5 \mu \sim 1 \text{mm}$ であるのが実用的であり、好ましくは $10 \mu \sim 500 \mu$ である。また、PET樹脂層の厚みは $50 \mu \sim 1 \text{mm}$ であるのが実用的であり、好ましくは $100 \mu \sim 500 \mu$ である。更に混合樹脂層とPET樹脂層との合計の厚みは $100 \mu \sim 2 \text{mm}$ であるのが実用的であり、好ましくは $200 \mu \sim 1 \text{mm}$ である。

本発明における容器は、従来の容器製造方法によつて製造することができるが、容器の寸法と

- 10 -

肉層部が少くとも一方向に配向されていることが必要である。配向の程度は容器の肉層部の厚み方向と平面方向の屈折率の差を測定することにより検知出来る。得られたガスバリアー性を期待するならば、平面方向と厚み方向の屈折率の差が0.02以上、更には0.05以上であることが望ましく、屈折率の差が0.02以下では充分な力学的安全性やガスバリアー性の向上が期待出来ない。屈折率により測定することが困難な場合は、機械的特性の異方性から検知することも出来る。

本発明の容器としては、例えばびん、コップ等延伸を伴う成形方法により得られる容器が例示される。

これらの容器を得る方法としては、例えばびんの場合、従来公知の押出吹込成形方法あるいは2軸延伸吹込成形方法があるが、2軸延伸吹込成形方法が有利である。2軸延伸吹込成形方法の場合、多層構造を有する膨張可能な幾何学的形状物（以下パリソンと呼ぶ）を延伸温度に加熱した後、吹込金型内で各方向に移動する延伸ロードと圧縮気

体の吹込みにより膨張させてびんの形に成形することが出来る。

多層構造を有するパリソンは、通常の射出成形機または複設位の溶融射出装置を有する成形機により、肉層から順次段階的に形成することにより、あるいは多層押出成形機により形成した多層パイプの一端を有底化すること等によつて得られる。この場合PET樹脂層と混合樹脂層との2層パリソン、あるいは更に最外層に耐水性樹脂層を設けた多層パリソンが成形されるが、最外層は2層パリソンを成形した後コーティングによつて形成することもできる。更に、容器を吹込み成形した後成形させてもよい。

一方、複数回の射出シリンダーを有する成形機を使用し、単一の金型に1回の型締め動作でPET樹脂と混合樹脂をタイミングをずらして連続的かつ交互に射出できる成形機あるいは金型を用いて多層パリソンを成形することもできる。この場合は最内層と最外層は同じPET樹脂から構成された多層パリソンとなる。

- 11 -

- 12 -

かくして成形されたパリソンは吹込み成形により容器に成形される。その際、パリソンの加熱は、ブロックヒーターや赤外線ヒーター等の通常の発熱体を有する加熱オーブン中で行うことが出来る。

本発明の構成成分からなる多層パリソンの場合の延伸温度はPET樹脂単体からなるパリソンの延伸温度とほぼ同じでよく、PET樹脂のガラス転移温度（ T_g ）と関係し、 $(T_g + 15)$ 度以上、 $(2(T_g + 15))$ 度以下、とりわけ80～150度が好ましい。延伸は軸方向に1～4倍、断方向に2～7倍延伸するのが好ましく、とりわけ延伸倍率を低くすることにより外層と中間層、中間層と内層といった層間の密着性が向上するとともに透明性も高くなることから、面積延伸倍率（軸方向の延伸倍率×断方向の延伸倍率）で5～18倍が更に好ましい。

以下実施例により本発明を説明する。また本発明で測定した主要特性の測定法を以下に示す。

(1) PET樹脂の固有粘度（ η_{sp} ）：フェノール-クロロホルム溶液＝6：4（重量比）混合溶媒

を用いて30度で測定した。

(2) S M樹脂の η_{rel} ：樹脂1gを9.6重量%硫酸100mlに溶解、25度で測定した相対粘度。

(3) 屈折率：アッペ屈折率計に偏光板を装着し、25度でナトリウムのD線を用いて測定した。軸、断方向（いずれも平面方向）の屈折率をそれぞれ n_x, n_y, n_z とし、 $\frac{n_x + n_y}{2} - n_z = \Delta n$ （複屈折度）を算出して配向の程度を検知した。

(4) 透明度及び密度：密度は精密比重ヘーゲロメータ-Sを使用し、JIS-S56714に準じ式より算出した。

$$\text{透明度} = T_2 / T_1 \times 100 (\%)$$

$$\text{ヘーゲル} = \frac{T_1 - T_2 (T_2 / T_1)}{T_2} \times 100 (\%)$$

T_1 ：入射光量

T_2 ：全光量透過量

T_3 ：表面による散乱光量

T_4 ：表面とサンプルによる散乱光量

(5) 解凍透過量：変化過程工業社製二連式ガラス

成形測定器を用いASTM-D-1434-58に準じた方法で30℃で圧変化により測定した。

($\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$)

(16) 水蒸気透過量: JIS-Z-0208に準じ40℃、90%RHでのカップ法による重量増加から測定した。($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$)

(17) 引張特性: 巾10mmのたんざく状試片を用いて東洋ボールドワイヤ社製テンシロンにより、チャック間50mm、引張速度50mm/minの条件下で、降伏強度、破断強度を測定した(23℃)。

実施例1、2、3および比較例1、2

実施例1、2、および比較例1において最内層および最外層を構成するPET樹脂として(カ) = 0.75のポリエチレンテレフタレートを使用し、中間層にはSM樹脂又はPET樹脂とSM樹脂とのブレンドを使用した。

実施例3および比較例2において、内層にPET樹脂を使用し、外層にSM樹脂又はPET樹脂とSM樹脂とのブレンドを使用し、外径25mm、長

- 15 -

さ130mm、肉厚4mmの多層バリソンを成形した。実施例、比較例とも筒形状のバリソンを成形した。

多層バリソンの成形は、まずPET樹脂を用いて最内層を成形し、金型を順次交換して中間層をPET樹脂とSM樹脂とのブレンドから成形し、最外層をPET樹脂の積層により得た。この場合、実施例1、2および比較例1のバリソンの各層の厚みは最内層:中間層:最外層 = 1.3mm:1.4mm:1.3mmであり、実施例3および比較例2の場合は内層:多層 = 2.6mm:1.4mmである。

なお、成形はいずれも日本製鋼所製N-95型射出成形機を用いて行つた。PET樹脂とSM樹脂のブレンド割合および成形条件を表-1に示す。

このバリソンを目転用駆動装置のついたバリソン断合部にバリソン開口端を嵌装し、遠赤外ヒーターを有するオープン中で回転させながらバリソンの表面温度が110℃になるまで加熱した。このあとバリソンを吹込金型内に移送し延伸ロッドの移動速度22cm/sec、圧縮気体圧20kg/cm²の条件下で吹込成形し、全長265mm、胴部の外径

- 16 -

60mm、内容積1000mlのビールびん形状の中空容器を得た。これらの容器の性能を表-2に示す。

表 - 1

項目	実施例1 実施例2 実施例3 比較例1 比較例2				
	PET	PET	PET	PET	PET
成形温度(℃)	260×280	互に同じ	互に同じ	互に同じ	互に同じ
成形圧力(kg/cm ²)	40
成形速度(℃)	18
成形時間(秒)	15
成形時間(秒)	15	.	20	15	20
樹脂	SM/PET =2/8	SM/PET =8/2	.	SM	SM
成形温度(℃)	260×280	互に同じ	.	240×260	240×260
成形圧力(kg/cm ²)	50	.	.	40	40
成形速度(℃)	15	.	.	互に同じ	互に同じ
成形時間(秒)	15
成形時間(秒)	20
樹脂	PET	PET	SM/PET =8/2	PET	SM
成形温度(℃)	260×280	互に同じ	260×280	260×280	240×260
成形圧力(kg/cm ²)	60	.	40	60	40
成形速度(℃)	13	.	.	互に同じ	互に同じ
成形時間(秒)	15
成形時間(秒)	25	.	30	25	30

- 17 -

表 - 2

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
水蒸気透過量 ($\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$)	30	22	17	18	15
水蒸気透過量 ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 24 \text{ hr}$)	06	06	07	08	08
層間接着強度 (kg/cm^2)	内層-中間層 630 中間層-外層 588	内層-中間層 586 中間層-外層 523	内層-外層 543	内層-中間層 0 中間層-外層 0	内層-外層 0
破断強度 (kg/cm^2)	0058	0057	0055	0059	0080
引張降伏強度 (kg/cm^2)	995	850	830	970	813
引張破断強度 (kg/cm^2)	1475	1259	1140	1395	1026
5%伸張率時強度 (kg/cm^2)	90	76	79	93	74

測定は酸液及び水蒸気透過量はボトル状態で、その他の項目はボトルの主要胴部より切り出した試験片を用いて行つた。

その結果、本発明による多層容器は透明性、ガスバリアー性、機械的特性がすぐれると共に、層間接着性がすぐれ、容器として耐久性に富むことがわかる。これに対し比較例は層間接着性が乏し

- 18 -

い欠点を有していた。なお、表示していないが
 PET膜厚100μから成形された同形状の単層
 バリソンを同様に吹込成形して得られた比較容器
 の酸素透過量は $7.5 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ と劣つ
 ていた。

特許出願人 東洋紡織株式会社